

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平4-255848

(43) 公開日 平成4年(1992)9月10日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/004	5 1 4	7124-2H		
B 4 1 M 5/28				
G 0 3 F 3/10	B	7818-2H		
7/105		7124-2H		
		6956-2H	B 4 1 M 5/18	1 1 2
			審査請求 未請求	請求項の数7 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平3-16687

(22) 出願日 平成3年(1991)2月7日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 鷲巣 信太郎

静岡県富士宮市中大里200番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72) 発明者 山口 潤

静岡県富士宮市中大里200番地 富士写真

フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 感光・感熱性記録材料

(57) 【要約】

【目的】 不要な廃棄物の発生がなく、現像液等を使用する必要のない完全ドライの白黒もしくはカラーの感光・感熱性記録材料であつて、特に色画像の現れない地肌部分にカブリを生じない、鮮明でコントラストの高い画像を有する感光・感熱性記録材料を提供する。

【構成】 露光によりマイクロカプセル外にある乳化分散された光硬化性組成物に潜像が形成され、加熱により電子受容性化合物がその潜像に応じて記録材料内で移動してマイクロカプセル内の電子供与性の無色染料を発色させ画像を形成する感光・感熱層を、支持体の少なくとも片面上に設けたことを特徴とする感光・感熱性記録材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 露光によりマイクロカプセル外にある乳化分散された光硬化性組成物に潜像が形成され、加熱により電子受容性化合物がその潜像に応じて記録材料内で移動してマイクロカプセル内の電子供与性の無色染料を発色させ画像を形成する感光・感熱層を、支持体の少なくとも片面上に設けたことを特徴とする感光・感熱性記録材料。

【請求項2】 請求項1において、該乳化分散された光硬化性組成物が電子受容部と重合性ビニルモノマー部を同一分子内に有する化合物と光重合開始剤を含有することを特徴とする感光・感熱性記録材料。

【請求項3】 請求項1において、該乳化分散された光硬化性組成物が電子受容性顔色剤、重合性ビニルモノマー及び光重合開始剤を含有することを特徴とする感光・感熱性記録材料。

【請求項4】 請求項1、請求項2もしくは請求項3において、該乳化分散された光硬化性組成物に含有される溶媒の水への溶解度が10体積%以下であることを特徴とする感光・感熱性記録材料。

【請求項5】 請求項4において、該溶媒が脂肪酸エステル、アルキルハライド類の少なくとも一種から選ばれることを特徴とする感光・感熱性記録材料。

【請求項6】 請求項1、請求項2、請求項3、請求項4もしくは請求項5において、該感光・感熱性記録材料が多色記録材料であることを特徴とする感光・感熱性記録材料。

【請求項7】 請求項6において、該感光・感熱性記録材料が、露光光源側から該記録材料の支持体側に向かって、中心波長 $\lambda_1$ の光に感光する第1の感光層、中心波長 $\lambda_1$ の光を吸収する中間層、中心波長 $\lambda_2$ の光に感光し第1の感光層と異なる色に発色する第2の感光層、・・・、中心波長 $\lambda_{i-1}$ の光を吸収する中間層、中心波長 $\lambda_i$ の光に感光し第1、第2、・・・、及び第 $i-1$ 番目の感光層と異なる色に発色する第 $i$ 番目の感光層の順に少なくとも2層以上の感光層が支持体上に積層された層構成を有し、かつ、中心波長 $\lambda_1 < \lambda_2 < \dots < \lambda_i$ であることを特徴とする感光・感熱性記録材料。ここで、 $i$ は2以上の整数である。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、カラーもしくは白黒のブルー、第二原図、コピー、ファックス等の用途に用いる事のできる感光・感熱性記録材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】以下、便宜上カラーブルーを例に挙げて従来技術の説明を行うが、使用目的が異なるのみで、他の分野に関してもほぼ同様の事が言える。カラーブルーには様々な方式があるが、各々欠点を有している。カラーブルーの代表的な方式の一つとして、オーバー

レイ方式がある。この方式は、各色の画像を有するフィルムを重ね合わせて多色画像を再現させる方式で、フィルムを通して画像を見る事が不可避であり、画質が悪くなる。他に、一枚のシート上に多色画像を得る方式としてサーブリント方式がある。この方式では、一枚の支持体上に各色の画像を順次重ね合わせて多色画像を得る。例えば、クロマリン（Dupont社）、マッチプリント（3M社）、カラーアート（富士写真フィルム）等が知られているが、何れも、各色に対応する4枚の感光フィルムが必要で、廃棄物が発生する。更に、一枚の感光シート上にカラー画像を形成する方法としてカラーペーパー方式が知られている。この方式は、カラーペーパーにフィルム原稿を密着し各色フィルターを使用して露光し、ウエット現像をしてカラー画像を得る方式であり、ファインチェッカー（富士写真フィルム）、コンセンサス（コニカ）が知られている。この方式では、カラーペーパーの感光域が可視域であるため、取扱いに暗室もしくは暗室を備えた露光装置が必要であり、また、現像液の保守管理が必要である。これらの方法は、複数のシートが必要、転写シート、トナー等の廃棄物が発生する、明室での取扱いが困難である、現像液を使う現像システムが必要である等の、何れかの欠点があり改善が求められている。

【0003】これらの欠点のない方式として以下の方式が提案されている。即ち、露光により光硬化性組成物に潜像が形成され、加熱により発色もしくは消色に関わる成分がその潜像に応じて記録材料内で移動して色画像を形成することを特徴とする感光・感熱性記録材料を用い、画像原稿を通し前記感光記録材料に露光し、露光部において光硬化をおこさせて潜像を形成させ、その後、前記記録材料を加熱することにより、未硬化部分の発色もしくは消色に関わる部分を移動させ、可視画像を形成することを特徴とする色画像作成方法を用いることにより廃棄物の発生がない、完全ドライシステムが実現できる。この方式に用いる記録材料は具体的にはいくつかの種類があり、白黒画像の記録方式としても特徴のある方式ではあるが、とくに、カラーの記録材料として用いる場合に有用な方式である。具体的な記録材料としては、例えば、特開昭52-89915号公報に開示されている記録材料が知られている。これは、二成分型感熱発色記録材料の2つの成分、たとえば、電子受容性化合物と電子供与性の無色染料を、光硬化性組成物を含有するマイクロカプセルの内と外または両側に分離して配置した記録材料である。しかし、この記録材料の場合、マイクロカプセル内の光硬化性組成物を十分に硬化させても硬化部の発色を十分には抑制できないため非画像部がやや着色してしまい、コントラストが悪くなる傾向がある。この非画像部の着色の無い、より好ましい記録材料としては、たとえば、特開昭61-123838号公報に開示されているごとく、酸性基を有するビニルモノマーと

光重合開始剤からなる光重合性組成物を含有する層と隔離層と電子供与性の無色染料からなる層を積層した記録材料が知られている。この記録材料の場合、非画像部すなわち光重合部により硬化した部分の酸性基の熱拡散性がほぼ無くなるため非画像部の着色は無くなるが、発色濃度がやや低い。同様の方式でネガ画像を得る方法としては、たとえば、特開昭60-119552号公報に開示されている方法がある。色素を漂白するモノマーまたはプレポリマーと光重合開始剤からなる光重合性組成物とモノマーもしくはプレポリマーにより漂白される色素を隔離して存在させる記録材料を用いる方法である。この記録材料も前述の記録材料と同様の欠点がある。この非画像部の着色と低画像濃度を克服した最も好ましい記録材料としては、本出願人の出願になる特願平1-224930号に記載の記録材料がある。この記録材料は二成分型感熱発色記録材料の2つの成分の一方をマイクロカプセルに内包させ、他方の成分を光硬化性組成物の硬化性化合物として、もしくは、他方の成分を光硬化性組成物と共にマイクロカプセル外に配置した記録材料である。同様の考え方をういたネガ画像用の記録材料としては、本出願人の特願平2-19710号記載の記録材料がある。マイクロカプセル外に電子受容性化合物、重合性のビニルモノマーと光重合開始剤を含有する光硬化性組成物を配置し、電子供与性の無色染料を内包するマイクロカプセルとを含有する層を塗設した記録材料である。

【0004】これらの感光記録材料でカラー記録をするには、基本的には、互いに感光波長と発色色相の異なる複数の感光層を有する記録材料を用いればよい。より好ましい多色記録材料の例として特願平1-224930号、特願平2-19710号に記載の記録材料を挙げることができる。たとえば、異なる波長の光に感光し異なる色相に発色する複数の感光層を有し、かつ、露光光源側から記録材料の支持体側に向かっての層構成として、中心波長 $\lambda_1$ の光に感光する第1の感光層、中心波長 $\lambda_1$ の光を吸収する中間層、中心波長 $\lambda_2$ の光に感光し第1の感光層と異なる色に発色する第2の感光層、・・・、中心波長 $\lambda_{i-1}$ の光を吸収する中間層、中心波長 $\lambda_i$ の光に感光し第1、第2、・・・、及び第 $i-1$ 番目の感光層と異なる色に発色する第 $i$ 番目の感光層の順に少なくとも2層以上の感光層が支持体上に積層されており、かつ、中心波長 $\lambda_1 < \lambda_2 < \dots < \lambda_i$ であることを特徴とする多色記録媒を挙げることができる。ここで、 $i$ は2以上の整数である。

【0005】これらの記録材料は様々な用途に適用できるが、一枚のシート上で光により画像の潜像形成を行い、熱現像により画像を可視化するいわゆるモノシート感材であるので、色画像の現れない地肌部分にカブリが生じるのは好ましくない。このカブリの原因の一つとして感光・感熱性の塗布液の経時液カブリが挙げられる。

即ち、電子供与性無色染料を含有するマイクロカプセルと重合性の電子受容性化合物を含有する光硬化性組成物が混合された塗布液中での不要な発色を生じることによるものである。従って、このようなカブリの改善が求められていた。また、上記の光硬化性組成物の感光・感熱層内での存在形態として、固体分散で行うと記録材料の透明性が悪化し、感度も低下するし、カプセル中に含有させると発色濃度低下が著しいなどの欠点を有していた。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、不要な廃棄物の発生がなく、現像液等を使用する必要のない完全ドライの白黒もしくはカラーの感光・感熱性記録材料であつて、特に色画像の現れない地肌部分にカブリを生じない、鮮明でコントラストの高い画像を有する感光・感熱性記録材料を提供することである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の発明者等は鋭意研究の結果、上記目的が、露光によりマイクロカプセル外にある乳化分散された光硬化性組成物に潜像が形成され、加熱により電子受容性化合物がその潜像に応じて記録材料内で移動してマイクロカプセル内の電子供与性の無色染料を発色させ画像を形成する感光・感熱層を、支持体の少なくとも片面上に設けたことを特徴とする感光・感熱性記録材料により達成される事を見だし本発明を成すに至った。

【0008】この本発明に係わる記録材料の具体的な例としては、例えば、特願平1-224930号明細書に記載されているマイクロカプセル外に電子受容性部と重合性のビニルモノマー部を同一分子内に有する化合物と光重合開始剤を含有する光硬化性組成物と電子供与性の無色染料を内包するマイクロカプセルとを含有する層を塗設した記録材料を挙げることができる。この記録材料を露光するとマイクロカプセル外にある光硬化性組成物の露光された部位が重合して潜像が形成され、その後、加熱すると電子受容性化合物がその潜像に応じて記録材料内で移動してマイクロカプセル内の電子供与性の無色染料を発色させ良好なコントラストのポジ色画像を形成することができる。更に、同様の本発明の記録材料に係わる方法を用いてネガ画像を形成することができる。この方法の具体的な例としては、例えば、特願平2-19710号明細書中に記載されているマイクロカプセル外に電子受容性化合物と重合性のビニルモノマーと光重合開始剤を含有する光硬化性組成物と電子供与性の無色染料を内包するマイクロカプセルとを含有する層を塗設した記録材料を挙げることができる。この記録材料を露光するとマイクロカプセル外にある光硬化性組成物の露光された部位が重合して潜像が形成され、その後、加熱すると重合部の電子受容性化合物がその潜像に応じて記録材料内で移動してマイクロカプセル内の電子供与性の無

色染料を発色させ良好なコントラストのネガ画像を形成することができる。

【0009】以上述べたごとく、様々な方法を用いて、本発明の記録材料である「露光により光硬化性組成物に潜像が形成され、加熱により発色もしくは消色に関わる成分がその潜像に応じて記録材料内で移動して色画像を形成する感光・感熱性記録材料」を作成することができる。これらの記録材料に用いる感光・感熱層は上述の構成に限定されるものではなく、目的に応じて様々な構成をとることができる。また、本発明に用いる記録材料は単色の所謂B/Wの記録材料であっても、多色の記録材料であってもよい。多色の記録材料の場合、例えば、異なる色相に発色する電子供与性無色染料を含有するマイクロカプセルと異なる波長の光に感光する光硬化性組成物を各層に含む多層の記録材料の構成を用いることができる。例えば、シアンに発色する電子供与性無色染料を含有するマイクロカプセルと波長 $\lambda_1$ に感光する光硬化性組成物を含有した層を支持体上に設け、その上にマゼンタに発色する電子供与性無色染料を含有するマイクロカプセルと波長 $\lambda_2$ に感光する光硬化性組成物を含有した層を設け、その上にイエローに発色する電子供与性無色染料を含有するマイクロカプセルと波長 $\lambda_3$ に感光する光硬化性組成物を含有した層を設けた構成、更に各層の間に中間層を設けた構成、更にこの中間層中に紫外線吸収剤を含有する構成等を用いることができる。多色の記録材料の場合、中間層中に紫外線吸収剤を含有する構成が特に好ましい。その構成としては、例えば、シアンに発色する電子供与性無色染料を含有するマイクロカプセルと波長 $\lambda_1$ に感光する光硬化性組成物とを含有した層を支持体上に設け、その上に波長 $\lambda_1$ より短波の光を吸収する紫外線吸収剤を含有する中間層を設け、その上にマゼンタに発色する電子供与性無色染料を含有するマイクロカプセルと波長 $\lambda_2$ に感光する光硬化性組成物とを含有した層を設け、その上に波長 $\lambda_2$ より短波の光を吸収する紫外線吸収剤を含有する中間層を設け、その上にイエローに発色する電子供与性無色染料を含有するマイクロカプセルと波長 $\lambda_3$ に感光する光硬化性組成物とを含有した層を設け、更にその上に保護層を設けた構成がある。

【0010】本発明に用いる主にポジ型記録材料で用いられる電子受容性でかつ重合性のビニルモノマーとしては分子中に電子受容性基とビニル基とを含有する化合物であればよい。このような化合物としては、例えば特開昭63-173682号に記載されているヒドロキシ基を有する安息香酸のメタアクリロキシエチルエステルや同様の合成法で合成できるアクリロキシエチルエステルや同59-83693号、同60-141587号、同62-99190号に記載されているヒドロキシ基を有する安息香酸とヒドロキシメチルスチレンとのエステルや欧州特許29323号に記載されているヒドロキシ

チレンや特開昭62-167077号、同62-16708号に記載されているハロゲン化亜鉛のN-ビニルイミダゾール錯体や同63-317558号に記載されている顔色剤モノマー等を参考にして合成できる様々な化合物が使用できる。

【0011】具体例としては例えば、スチレンスルホンアミノサリチル酸、ビニルベンジルオキシフタル酸、 $\beta$ -メタクリロキシエトキシサリチル酸亜鉛、 $\beta$ -アクリロキシエトキシサリチル酸亜鉛、ビニロキシエチルオキシ安息香酸、 $\beta$ -メタクリロキシエチルオルセリネート、 $\beta$ -アクリロキシエチルオルセリネート、 $\beta$ -メタクリロキシエトキシフェノール、 $\beta$ -アクリロキシエトキシフェノール、 $\beta$ -メタクリロキシエチル- $\beta$ -レゾルシネート、 $\beta$ -アクリロキシエチル- $\beta$ -レゾルシネート、ヒドロキシスチレンスルホン酸-N-エチルアミド、 $\beta$ -メタクリロキシプロピル-p-ヒドロキシベンゾエート、 $\beta$ -アクリロキシプロピル-p-ヒドロキシベンゾエート、メタクリロキシメチルフェノール、アクリロキシメチルフェノール、メタクリルアミドプロパンスルホン酸、アクリルアミドプロパンスルホン酸、 $\beta$ -メタクリロキシエトキシジヒドロキシベンゼン、 $\beta$ -アクリロキシエトキシジヒドロキシベンゼン、 $\gamma$ -スチレンスルホンオキシ- $\beta$ -メタクリロキシプロパノカルボン酸、 $\gamma$ -アクリロキシプロピル- $\alpha$ -ヒドロキシエチルオキシサリチル酸、 $\beta$ -ヒドロキシエトキシカルボニルフェノール、 $\beta$ -メタクリロキシエチル-p-ヒドロキシシナメート、 $\beta$ -アクリロキシエチル-p-ヒドロキシシナメート、3,5ジスチレンスルホンアミドフェノール、メタクリロキシエトキシフタル酸、アクリロキシエトキシフタル酸、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリロキシエトキシヒドロキシナフトエ酸、アクリロキシエトキシヒドロキシナフトエ酸、3- $\beta$ -ヒドロキシエトキシフェノール、 $\beta$ -メタクリロキシエチル-p-ヒドロキシベンゾエート、 $\beta$ -アクリロキシエチル-p-ヒドロキシベンゾエート、 $\beta'$ -メタクリロキシエチル- $\beta$ -レゾルシネート、 $\beta$ -メタクリロキシエチルオキシカルボニルヒドロキシ安息香酸、 $\beta$ -アクリロキシエチルオキシカルボニルヒドロキシ安息香酸、N,N'-ジ- $\beta$ -メタクリロキシエチルアミノサリチル酸、N,N'-ジ- $\beta$ -アクリロキシエチルアミノサリチル酸、N,N'-ジ- $\beta$ -メタクリロキシエチルアミノスルホンサリチル酸、N,N'-ジ- $\beta$ -アクリロキシエチルアミノスルホンサリチル酸などやこれらの金属塩例えば亜鉛塩を好ましく用いる事ができる。

【0012】本発明の記録材料に好適に用いられる光重合開始剤としては、前記のビニルモノマーの光重合を開始し得る化合物のなかから1種または2種以上の化合物を組み合わせて選ぶことができる。光重合開始剤の好ましい具体例として、次の化合物を挙げる事ができる。

30

8

40

50

号、特開昭59-89303号、同60-60104号各公報にはそれぞれメロシアニン化合物が開示されている。これらの分光増感剤によって光重合開始剤の分光感度は可視域までも伸ばすことができる。上述の例では光重合開始剤としてトリハロメチル-S-トリアジン化合物を取上げているが他の光重合開始剤と組合せても良い。分光増感色素としては、ケト色素であるクマリン（ケトクマリン又はスルホノクマリンも含まれる）色素、メロスチリル色素、オキソノール色素及びヘミオキソノール色素、非ケト色素である非ケトポリメチン色素、アントラセン色素、ローダミン色素、アクリジン色素、アニリン色素及びアゾ色素、非ケトポリメチン色素としてのシアニン、ヘミシアニン及びスチリル色素等が含まれる。

【0015】また、本発明の記録材料の光硬化性組成物には、更に重合を促進するための助剤として、還元剤例えば酸素除去剤（oxygen scavenger）及び活性水素ドナーの連鎖移動剤、さらに連鎖移動的に重合を促進するその他の化合物を添加することもできる。有用であることの見いだされている酸素除去剤はホスフィン、ホスホネート、ホスファイト、第1錫塩及び酸素により容易に酸化されるその他の化合物である。例えばN-フェニルグリシン、トリメチルバルビツール酸、N, N-ジメチル-2, 6-ジイソプロピルアニリン、N, N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリン等である。さらに以下に示すようなチオール類、チオケトン類、トリハロメチル化合物、ロフィンダイマー化合物、ヨードニウム塩類、スルホニウム塩類、アジニウム塩類、有機過酸化物等も重合促進剤として有用である。

【0016】また、本発明に用いるネガの記録材料の光硬化性組成物には電子受容性化合物を用いることが好ましい。また、ポジの記録材料中の光硬化性組成物中には必要に応じてこの電子受容性化合物を添加することができ、この添加により発色濃度が向上する。電子受容性化合物としては、フェノール誘導体、サリチル酸誘導体、芳香族カルボン酸の金属塩、酸性白土、ペントナイト、ノボラック樹脂、金属処理ノボラック樹脂、金属錯体などが挙げられる。これらの例は特公昭40-9309号、特公昭45-14039号、特開昭52-140483号、特開昭48-51510号、特開昭57-210886号、特開昭58-87089号、特開昭59-11286号、特開昭60-176795号、特開昭61-95988号等に記載されている。これらの一部を例示すれば、フェノール性化合物としては、2, 2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、4-tert-ブチルフェノール、4-フェニルフェノール、4-ヒドロキシジフェノキシド、1, 1'-ビス（3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、1, 1'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、1, 1'-ビス（3-クロロ-4-ヒドロキシフェ

ニル）-2-エチルブタン、4, 4'-sec-イソオクチリデンジフェノール、4, 4'-sec-ブチリデンジフェノール、4-tert-オクチルフェノール、4-p-メチルフェニルフェノール、4, 4'-メチルシクロヘキシリデンフェノール、4, 4'-イソペンチリデンフェノール、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル等がある。サリチル酸誘導体としては4-ベンタデシルサリチル酸、3, 5-ジ（ $\alpha$ -メチルベンジル）サリチル酸、3, 5-ジ（tert-オクチル）サリチル酸、5-オクタデシルサリチル酸、5- $\alpha$ -（p- $\alpha$ -メチルベンジルフェニル）エチルサリチル酸、3- $\alpha$ -メチルベンジル-5-tert-オクチルサリチル酸、5-テトラデシルサリチル酸、4-ヘキシルオキシサリチル酸、4-シクロヘキシルオキシサリチル酸、4-デシルオキシサリチル酸、4-ドデシルオキシサリチル酸、4-ペンタデシルオキシサリチル酸、4-オクタデシルオキシサリチル酸等、及びこれらの亜鉛、アルミニウム、カルシウム、銅、鉛塩がある。これらの電子受容性化合物を併用する場合は電子供与性無色染料の5~1000重量%使用することが好ましい。

【0017】本発明に用いるネガ記録材料の光硬化性組成物には分子内に少なくとも1個のビニル基を有するモノマーを使用する事が出来る。例えばアクリル酸及びその塩、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類；メタクリル酸及びその塩、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類；無水マレイン酸、マレイン酸エステル類；イタコン酸、イタコン酸エステル類；スチレン類；ビニルエーテル類；ビニルエステル類；N-ビニル複素環類；アリールエーテル類；アリルエステル類等を用いることができる。これらの中で特に分子内に複数のビニル基を有するモノマーが好ましく、例えば、トリメチロールプロパンやペンタエリスリトール等の多価アルコール類のアクリル酸エステルやメタクリル酸エステル；レゾルシノール、ピロガロール、フロログルシノール等の多価フェノール類やビスフェノール類のアクリル酸エステルやメタクリル酸エステル；およびアクリレートまたはメタクリレート末端エポキシ樹脂、アクリレートまたはメタクリレート末端ポリエステル等がある。特に好ましい化合物の具体例としては、例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、ヘキサンジオール-1, 6-ジメタクリレートおよびジエチレングリコールジメタクリレート等である。多官能モノマーの分子量については、約100~約5000が好ましく、より好ましくは、約300~約2000である。

【0018】これらの化合物の他に、光架橋性組成物として例えばポリケイ皮酸ビニル、ポリシナミリデン酢酸ビニル、 $\alpha$ -フェニルマレイミド基をもつ光硬化性組

成物等を添加することができる。また、これらの光架橋性組成物を光硬化性成分として用いてもよい。

【0019】更に、これらの化合物の他に、光硬化性組成物の中には熱重合禁止剤を必要に応じて添加することができる。熱重合禁止剤は、光硬化性組成物の熱的な重合や経時的な重合を防止するために添加するもので、これにより光硬化性組成物の調製時や保存時の化学的な安定性を高めることができる。熱重合禁止剤の例として、*p*-メトキシフェノール、ハイドロキノン、*t*-ブチルカテコール、ピロガロール、2-ヒドロキシベンゾフェノン、4-メトキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、塩化第一銅、フェノチアジン、クロラニル、ナフチルアミン、 $\beta$ -ナフトール、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、ピクリン酸、*p*-トルイジン等が挙げられる。熱重合禁止剤の好ましい添加量は、光硬化性組成物の全重量基準で0.001~5重量%であり、より好ましくは、0.01~1重量%である。0.001重量%未満では熱安定性が劣り、5重量%を越えると感度が低下する。

【0020】本発明の記録材料の光硬化性組成物は、乳10 化分散して感光・感熱層の中に含有される。このとき、光硬化性組成物の中に含まれる各素材を溶解する溶媒としては、天然油もしくは合成油を用いることができる。これらの溶媒の例としては、綿実油、灯油、脂肪族ケトン、脂肪族エステル、パラフィン、ナフテン油、アルキル化ビフェニル、アルキル化ターフェニル、塩素化パラフィン、アルキル化ナフタレン及び1-フェニル-1-キシリルエタン、1-フェニル-1-*p*-エチルフェニルエタン、1,1'-ジトリルエタン等のごときジアリールエタン。フタル酸アルキルエステル（ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート等）、燐酸エステル（ジフェニルホスフエート、トリフェニルホスフエート、トリクレジルホスフエート、ジオクチルブチルホスフエート等）、クエン酸エステル（例えばアセチルクエン酸トリブチル）、安息香酸エステル（例えば安息香酸オクチル）、アルキルアミド（例えばジエチラウリルアミド）、トリメチン酸エステル（例えばトリメチン酸トリブチル）、酢酸エステル（酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸iso-プロピル、酢酸ブチル、酢酸tert-ブチル、酢酸s-ブチル等）、プロピオン酸エステル（例えばプロピオン酸エチル）、酪酸（イソ酪酸）エステル（例えば酪酸メチル）、アクリル酸（メタクリル酸）エステル（例えばアクリル酸メチル）、アルキルハライド（メチレンクロライド、四塩化炭素等）、三級ブチルアルコール、チメルイソブチルケトン、 $\beta$ -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート、シクロヘキサノン等がある。これらのうち、脂肪酸エステル類、アルキルハライド類が好ましく、特に水への溶解度が10体積%以下のものがより好ましい。これらの溶媒は、重合性の電子受10

容性化合物に対して1~500重量部の割合で用いるのが好ましい。

【0021】本発明の光硬化性組成物の乳化分散に用いることのできる水溶性高分子としては、25℃の水に対して5重量%以上溶解する化合物が好ましく、具体的には、ゼラチン、ゼラチン誘導体、アルブミン、カゼイン等の蛋白質、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、デンプン類（変成デンプンを含む）等の糖誘導体、アラビア10 ゴムやポリビニルアルコール、スチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、カルボキシ変成ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、酢酸ビニル-ポリアクリル酸共重合体の鹸化物、ポリスチレンスルホン酸塩等の合成高分子が挙げられる。これらの中ではゼラチン及びポリビニルアルコールが好ましい。

【0022】本発明の記録材料に係わる電子供与性無色染料は従来より公知のトリフェニルメタンフタリド系化合物、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、インドリルフタリド系化合物、ロイコオーラミン系化合物、ローダミンラクタム系化合物、トリフェニルメタン系化合物、トリアゼン系化合物、スピロピラン系化合物、フルオレン系化合物など各種の化合物を使用できる。フタリド類の具体例は米国再発行特許明細書第23,024号、米国特許明細書第3,491,111号、同第3,491,112号、同第3,491,116号および同第3,509,174号、フルオラン類の具体例は米国特許明細書第3,624,107号、同第3,627,787号、同第3,641,011号、同第3,462,828号、同第3,681,390号、同第3,920,510号、同第3,959,571号、スピロジピラン類の具体例は米国特許明細書第3,971,808号、ピリジン系およびピラジン系化合物類は米国特許明細書第3,775,424号、同第3,853,869号、同第4,246,318号、フルオレン系化合物の具体例は特願昭61-240989号等に記載されている。

【0023】これらの一部を開示すれば、トリアリールメタン系化合物としては、3,3-ビス（*p*-ジメチルアミノフェニル）-6-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス（*p*-ジメチルアミノフェニル）フタリド、3-（*p*-ジメチルアミノフェニル）-3-（1,3-ジメチルインドール-3-イル）フタリド、3-（*p*-ジメチルアミノフェニル）-3-（2-メチルインドール-3-イル）フタリド、等があり、ジフェニルメタン系化合物としては、4,4'-ビス-ジメチルアミノベンズヒドリンベンジルエーテル、*N*-ハロフェニル-ロイコオーラミン、*N*-2,4,5-トリクロロフェニルロイコオーラミン等があり、キサンテン系化合物としては、ローダミン-B-アニリノラクタム、ローダミン-（*p*-ニトリノ）ラクタム、2-（ジベンジルアミノ）10

フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチル  
 アミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジ  
 ブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-  
 6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-  
 アニリノ-3-メチル-6-N-メチル-N-シクロ  
 ヘキシルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロ  
 -6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-  
 メチル-6-N-エチル-N-イソブチルアミノフルオ  
 ラン、2-アニリノ-6-ジブチルアミノフルオラン、  
 2-アニリノ-3-メチル-6-N-メチル-N-テト  
 ラヒドロフルフリルアミノフルオラン、2-アニリノ-  
 3-メチル-6-ビペリジノアミノフルオラン、2-  
 (o-クロロアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオ  
 ラン、2-(3,4-ジクロロアニリノ)-6-ジエチル  
 アミノフルオラン、等があり、チアジン系化合物として  
 は、ベンゾイルロイコンメチレンブルー、p-ニトロベ  
 ンジルロイコメチレンブルー等があり、スピロ系化合物  
 としては3-メチル-スピロ-ジナフトピラン、3-エ  
 チル-スピロ-ジナフトピラン3,3'-ジクロロ-スピ  
 ロ-ジナフトピラン、3-ベンジル-スピロ-ジナフト  
 ピラン、3-メチル-ナフト-(3-メトキシ-ベン  
 ズ)-スピロピラン、3-プロピル-スピロ-ジベン  
 ズピラン等がある。特に、フルカラー記録材料に用いる場  
 合、シアン、マゼンタ、イエロー用の電子供与性無色染  
 料としては米国特許第4,800,149号等を、イエロ  
 ー発色タイプとしては米国特許第4,800,148号  
 等を、シアン発色タイプとしては特開昭63-5354  
 2号等を参考にできる。

【0024】本発明の記録材料の電子供与性無色染料の  
 マイクロカプセル化は当業界公知の方法を用いる事がで  
 ける。例えば米国特許第2800457号、同2800  
 0458号に見られるような親水性壁形成材料のコアセ  
 ルベーションを利用した方法、米国特許第328715  
 4号、英国特許第990443号、特公昭38-195  
 74号、同42-446号、同42-771号に見られ  
 るような界面重合法、米国特許第3418250号、同  
 3660304号に見られるポリマーの析出による方  
 法、米国特許第3796669号に見られるイソシアネ  
 ートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許第391  
 4511号に見られるイソシアネート壁材料を用いる方  
 法、米国特許第4001140号、同4087376  
 号、同4089802号に見られる尿素-ホルムアルデ  
 ヒド系、尿素ホルムアルデヒド-レゾルシノール系壁形  
 成材料を用いる方法、米国特許第4025455号に見  
 られるメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシ  
 プロピルセルロース等の壁形成材料を用いる方法、特公昭  
 36-9168号、特開昭51-9079号に見られる  
 モノマーの重合によるイン シツ (in situ)  
 法、英国特許第952807号、同965074号に見  
 られる電解分散冷却法、米国特許第3111407号、

英国特許第930422号に見られるスプレードライ  
 ング法等がある。これらに限定されるものではないが、芯  
 物質を乳化した後マイクロカプセル壁として高分子膜を  
 形成することが好ましい。

【0025】本発明の記録材料のマイクロカプセル壁の  
 作り方としては特に油滴内部からのリアクタントの重合  
 によるマイクロカプセル化法を使用する場合、その効果  
 が大きい。即ち、短時間内に、均一な粒径を持ち、生保  
 存性にすぐれた記録材料として好ましいカプセルを得る  
 ことができる。例えばポリウレタンをカプセル壁材とし  
 て用いる場合には多価イソシアネート及び必要に応じて  
 それと反応しカプセル壁を形成する第2の物質（例えば  
 ポリオール、ポリアミン）をカプセル化すべき油性液体  
 中に混合し水中に乳化分散し次に温度を上昇することに  
 より、油滴界面で高分子形成反応を起こして、マイクロ  
 カプセル壁を形成する。このとき油性液体中に低沸点の  
 溶解力の強い補助溶剤を用いることができる。この場合  
 に、用いる多価イソシアネート及びそれと反応する相手  
 のポリオール、ポリアミンについては米国特許第328  
 1383号、同3773695号、同3793268  
 号、特公昭48-40347号、同49-24159  
 号、特開昭48-80191号、同48-84086号  
 に開示されており、それらを使用することもできる。

【0026】多価イソシアネートとしては、例えば、m  
 -フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソ  
 シアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,  
 4-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,4-  
 ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイ  
 ソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフ  
 エニル-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェ  
 ニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、キシリレン  
 -1,4-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニル  
 プロパンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネ  
 ート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-  
 1,2-ジイソシアネート、ブチレン-1,2-ジイソ  
 シアネート、シクロヘキシレン-1,2-ジイソシアネ  
 ート、シクロヘキシレン-1,4-ジイソシアネート等  
 のジイソシアネート、4,4',4''-トリフェニル  
 メタントリイソシアネート、トルエン-2,4,6-ト  
 リイソシアネートのごときトリイソシアネート、4,  
 4'-ジメチルジフェニルメタン-2,2',5,5'-  
 テトライソシアネートのごときテトライソシアネ  
 ート、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロ  
 ルプロパンの付加物、2,4-トリレンジイソシアネ  
 ートとトリメチロールプロパンの付加物、キシリレンジ  
 イソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、トリ  
 レンジイソシアネートとヘキサントリオールの付加物のご  
 ときイソシアネートプレポリマーがある。

【0027】ポリオールとしては、脂肪族、芳香族の多  
 価アルコール、ヒドロキシポリエステル、ヒドキシポリ



アルキレンエーテルのごときものがある。特開昭60-49991号に記載された下記のポリオールも用いられる。エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、プロピレングリコール、2, 3-ジヒドロキシブタン、1, 2-ジヒドロキシブタン、1, 3-ジヒドロキシブタン、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2, 5-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジヒドロキシシクロヘキサン、ジエチレングリコール、1, 2, 6-トリヒドロキシヘキサン、2-フェニルプロピレングリコール、1, 1, 1-トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ペンタエリスリトールエチレンオキサイド付加物、グリセリンエチレンオキサイド付加物、グリセリン、1, 4-ジ(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、レゾルシノールジヒドロキシエチルエーテル等の芳香族多価アルコールとアルキレンオキサイドとの縮合生成物、p-キシリレングリコール、m-キシリレングリコール、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジヒドロキシ-p-ジイソプロピルベンゼン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2-(p, p'-ジヒドロキシジフェニルメチル)ベンジルアルコール、ビスフェノールAにエチレンオキサイドの付加物、ビスフェノールAにプロピレンオキサイドの付加物等が挙げられる。ポリオールはイソシアネート基1モルに対して、水酸基の割合が0.02~2モルで使用するのが好ましい。

【0028】ポリアミンとしてはエチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、2-ヒドロキシトリメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジエチルアミノプロピルアミン、テトラエチレンペンタミン、エポキシ化合物のアミン付加物等が挙げられる。多価イソシアネートは水と反応して高分子物質を形成することもできる。

【0029】マイクロカプセルを作るときに、水溶性高分子を用いることができるが水溶性高分子は水溶性のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子のいずれでも良い。アニオン性高分子としては、天然のものでも合成のものでも用いることができ、例えば-COO-、-SO<sub>2</sub>-基等を有するものが挙げられる。具体的なアニオン性の天然高分子としてはアラビヤゴム、アルギン酸、ペクチン等があり、半合成品としてはカルボキシメチルセルロース、フタル化ゼラチンのごときゼラチン誘導体、硫酸化デンプン、硫酸化セルロース、リグニ

ンスルホン酸等がある。また、合成品としては無水マレイン酸系(加水分解したものを含む)共重合体、アクリル酸系(メタクリル酸系を含む)重合体及び共重合体、ビニルベンゼンスルホン酸系重合体及び共重合体、カルボキシ変性ポリビニルアルコール等がある。ノニオン性高分子としては、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース等がある。両性の化合物としてはゼラチン等がある。これらの中ではゼラチン、ゼラチン誘導体、ポリビニルアルコールが好ましい。これらの水溶性高分子は0.01~10重量%の水溶液として用いられる。本発明の記録材料に用いるカプセルの平均粒子径は20 $\mu$ m以下であり、特に解像度の点から5 $\mu$ m以下が好ましい。またカプセルが小さすぎる場合には一定固形分に対する表面積が大きくなり多量の壁剤が必要となる。このため0.1 $\mu$ m以上が好ましい。

【0030】本発明の記録材料に係る、電子供与性無色染料はマイクロカプセル中に溶液状態で存在してもよく、また、固体の状態で存在してもよい。溶液状態で電子供与性無色染料を存在させる場合は電子供与性無色染料を溶媒に溶解した状態でカプセル化すればよい。この時の溶媒の量は電子供与性無色染料100重量部に対して1~500重量部の割合が好ましい。カプセル化の時に用いる溶媒としては、上述の光硬化性組成物の乳化に用いる溶媒と同様のものを用いることができる。また、マイクロカプセル化の時、電子供与性無色染料を溶解するための補助溶剤として揮発性の溶媒を他の溶媒と併用してもよい。この種の溶媒としては例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、メチレンクロライド等が挙げられる。

【0031】本発明の記録材料では保護層中にマット剤を添加する事が好ましい。マット剤としては例えばシリカ、酸化マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸ストロンチウム、ハロゲン化銀などの無機化合物及びポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリスチレンのごときポリマー粒子や、カルボキシ澱粉、コーン澱粉、カルボキシニトロフェニル澱粉などの澱粉粒子などがあり、粒子径が1~20 $\mu$ mのものが好ましい。これらのマット剤のなかではポリメチルメタクリレート粒子とシリカ粒子が特に好ましい。シリカ粒子としては例えばFUJIFILM-DEVISON CHEMICAL LTD.製のサイロイドAL-1、65、72、79、74、404、620、308、978、161、162、244、255、266、150等が好ましい。マット剤の添加量としては2~500mg/m<sup>2</sup>が好ましく、特に好ましくは5~100mg/m<sup>2</sup>である。

【0032】本発明の記録材料では感光・感熱層、中間層、保護層等本発明の記録材料の各層に硬化剤を併用することが好ましい。特に保護層中に硬化剤を併用し、保護層の粘着性を低減する事が好ましい。硬化剤としては

例えば、写真感光材料の製造に用いられる「ゼラチン硬化剤」が有用であり、例えばホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドのごときアルデヒド系の化合物、米国特許第3635718号その他に記載されている反応性のハロゲンを有する化合物、米国特許第3635718号その他に記載されている反応性のエチレン性不飽和結合をもつ化合物、米国特許第3017280号その他に記載されているアジリジン系化合物、米国特許第3091537号その他に記載されているエポキシ系化合物、ムコクロル酸のようなハロゲノカルボキシアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサン、ジクロロジオキサン等ジオキサン類あるいは米国特許第3642486号や米国特許第3687707号に記載されているビニルスルホン類、米国特許第3841872号に記載されているビニルスルホンプレカーサー類、米国特許第3640720号に記載されているケトビニル類、あるいは又、無機硬化剤としてクロム明ばん、硫酸ジルコニウム、硼酸等を用いることができる。これらの硬化剤のなかで特に好ましい化合物は1, 3, 5-トリクロロイルーヘキサヒドロ-s-トリアジンや1, 2-ビスビニルスルホニルメタン、1, 3-ビス(ビニルスルホニルメチル)プロパノール-2、ビス( $\alpha$ -ビニルスルホニルアセトアミド)エタン、2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン・ナトリウム塩、2, 4, 6-トリエチレニミノ-s-トリアジンや硼酸等の化合物である。添加量としてはバインダーに対して0.5-5重量%が好ましい。

【0033】このほか、保護層にはその粘着性を低下させるためにコロイダルシリカを添加してもよい。コロイダルシリカとしては例えば、日産化学製のスノーテックス20、スノーテックス30、スノーテックスC、スノーテックスO、スノーテックスN等が好ましい。添加量としてはバインダーに対して5-80重量%が好ましい。また保護層には本発明に用いる記録材料の記録材料の白色度をあげるための蛍光増白剤やブルーイング剤としての青色染料を添加してもよい。

【0034】本発明に用いる記録材料の多色記録材料の場合、例えば、異なる色相に発色する電子供与性無色染料を含有するマイクロカプセルと異なる波長の光に感光する光硬化性組成物を各層に含む多層の記録材料の構成を用い、かつ、感光・感熱層の間に紫外線吸収剤を含有する中間層を設けてもよい。中間層は主にバインダーと紫外線吸収剤より成り、必要に応じて硬化剤やポリマラテックス等の添加剤を含有することができる。紫外線吸収剤としてはベンゾトリアゾール系化合物、桂皮酸エステル系化合物、アミノアリリデンマロンニトリル系化合物、ベンゾフェノン系化合物等業界公知の化合物を使用できる。

【0035】本発明の記録材料で用いる紫外線吸収剤は水中油滴分散法やポリマー分散法により乳化分散して所望の層とくに中間層に添加できる。水中油滴分散法で

は、沸点が例えば175℃以上の高沸点有機溶媒および例えば沸点が30℃以上160℃以下のいわゆる補助溶媒のいずれか一方の単独液または両者混合液に溶解した後、界面活性剤の存在下に水またはゼラチン水溶液またはポリビニルアルコール水溶液など水性媒体中に微細分散する。高沸点有機溶媒の例は米国特許第2, 322, 027号などに記載されている。更に、高沸点有機溶媒および補助溶媒の具体例としては前述のカプセル化時の溶媒と同じ溶媒を好ましく用いることができる。また、分散には転相を伴ってもよく、また必要にうじて補助溶媒を蒸留、ヌーデル水洗または限外濾過法などによって除去または減少させてから塗布に使用してもよい。

【0036】ラテックス分散法の工程、効果および含浸用のラテックスの具体例は米国特許第4, 199, 363号、西独特許出願(OLS)第2, 541, 274号および同第2, 541, 230号、特開昭49-74538号、同51-59943号、同54-32552号各公報やResearch Disclosure, Vol. 148, 1976年8月, Item 14850などに記載されている。適当なラテックスとしては、例えばアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル(例えば、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-アセトアセトキシエチルメタクリレート等)と酸モノマー(例えばアクリル酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等)の共重合ラテックスが好ましい。

【0037】本発明の記録材料で最も好ましく用いる事の出来る紫外線吸収剤として、隣接層に拡散しにくい構造の紫外線吸収剤、例えば紫外線吸収剤を共重合したポリマーもしくはラテックスがある。このような紫外線吸収剤としては例えば欧州特許第127, 819号や特開昭59-68731号、同59-26733号、同59-23344号、英国特許2, 118, 315号、特開昭58-111942号、米国特許4, 307, 184号、同4, 202, 836号、同4, 202, 834号、同4, 207, 253号、同4, 178, 303号、特開昭47-560号等を参考にできる。これらの紫外線吸収剤は中間層に添加するが、必要に応じて保護層や感光・感熱層やアンチハレーション層等に添加してもよい。

【0038】本発明の記録材料において保護層、感光・感熱層、中間層等本記録材料の各層のバインダーとしては、光硬化性組成物の乳化分散や、電子供与性無色染料のカプセル化に用いることのできる水溶性高分子の他、ポリスチレン、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、アクリル樹脂：例えばポリメチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレートやそれらの共重合体、フェノール樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、エチルセルロース、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、等の溶剤可溶性

高分子あるいはこれらの高分子ラテックスを用いることもできる。これらの中ではゼラチンおよびポリビニルアルコールが好ましい。

【0039】本発明の感光・感熱性記録材料の各層には塗布助剤、帯電防止、スベリ性改良、乳化分散、接着防止等種々の目的で、種々の界面活性剤を用いてもよい。界面活性剤としては例えば非イオン性界面活性剤であるサポニン、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンオキサイドのアルキルエーテル等ポリエチレンオキサイド誘導体やアルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル、N-アシル-N'-アルキルタウリン類、スルホコハク酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエチレナルキルフェニルエーテル類等のアニオン性界面活性剤、アルキルベタイン類、アルキルスルホベタイン類等の両性界面活性剤、脂肪族あるいは芳香族第4級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤を必要に応じて用いる事ができる。

【0040】本発明の記録材料には、これまで述べた添加剤を含め必要に応じて様々な添加剤を添加することができる。例えば、イラジエーションやハレーションを防止する染剤、紫外線吸収剤、可塑剤、蛍光増白剤、マット剤、塗布助剤、硬化剤、帯電防止剤や滑り性改良剤等の代表例はResearch Disclosure, Vol. 176, 1978年12月, Item 17643、および同 Vol. 187, 1979年11月, Item 18716 に記載されている。

【0041】本発明の記録材料の感光・感熱層用塗布液や前述の各層用の塗布液は必要に応じて溶媒中に溶解せしめ、所望の支持体上に塗布し、乾燥することにより本発明の記録材料が得られる。その場合に使用される溶媒としては、水、アルコール：例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、メチルセロソルブ、1-メトキシ-2-プロパノール；ハロゲン系の溶剤：例えばメチレンクロライド、エチレンクロライド；ケトン：例えばアセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン；エステル：例えば、酢酸メチルセロソルブ、酢酸エチル、酢酸メチル；トルエン、キシレン等の単独物及びそれらの2種以上の混合物が例として挙げられる。これらの中では水が特に好ましい。

【0042】各層用の塗布液を支持体上に塗布するには、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、ロールドクターコーター、リバースロールコーター、トランスファーロールコーター、グラビアコーター、キスロールコーター、カーテンコーター、エクストルージョンコーター等を用いることができる。塗布方法としてはResearch Disclosure, Vol. 200, 1980年12月, Item 20036 XV項を参考にできる。記録層の厚みとしては、

0.1  $\mu\text{m}$ から50  $\mu\text{m}$ が適当である。

【0043】本発明の記録材料は様々な用途に利用できる。例えばコピーやファックス、プリンター、ラベル、カラーブルーフ、第2原図等の用途に本発明の記録材料を用いることができる。

【0044】本発明の記録材料に適する支持体としては、紙、コート紙、ドペーパー、ラミネート紙、合成紙等、ポリエチレンテレフタレートフィルム、3酢酸セルローズフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム等のフィルム、アルミニウム、亜鉛、銅等の金属板、これらの支持体表面に表面処理・下塗・金属蒸着処理等の各種処理を施したものを挙げる事ができる。更に、Research Disclosure, Vol. 200, 1980年12月, Item 20036 XVII項の支持体も参考にできる。また、必要に応じて表面にアンチハレーション層、裏面にスベリ層、アンチスタチック層、カール防止層、粘着剤層等、目的に応じた層を設けることができる。

【0045】本発明の記録材料は、紫外光から可視光までの幅広い領域の光により高感度で記録できる。光源としては水銀灯、超高圧水銀灯、無電極放電型水銀灯、キセノンランプ、タングステンランプ、メタルハライドランプ、アルゴンレーザー、ヘリウムネオンレーザー、半導体レーザー等の各種レーザー、LED、蛍光灯等幅広い光源を使用できる。

【0046】画像記録方法としては、リスフィルムなどの原稿の密着露光、スライドや液晶画像等の拡大露光、原稿の反射光を利用した反射露光等の様々な露光方法を利用できる。多色記録を行なう場合は波長の異なる光を用いて一回露光もしくは多重回画像記録を行なってもよい。波長の異なる光は光源の変更もしくは光フィルターの変更により得られる。

【0047】本発明の記録材料は上記露光と同時にまたは露光後に熱現像処理を行なう。この熱現像処理における加熱方法としては従来公知の様々な方法を用いることができる。加熱温度は一般に80℃ないし200℃、好ましくは100℃ないし160℃である。加熱時間は1秒ないし5分、好ましくは3秒ないし1分である。本発明の記録材料は熱現像処理後に全面露光を行ない非硬化部分も光硬化させる事が好ましい。全面露光により地肌部の発色反応と発色部の消色反応とが抑制されるため画像の保存性が向上する。以下に、本発明を実施例に基づき更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0048】

【実施例】1. [電子供与性無色染料カプセルの調製]

1-a. 電子供与性無色染料(1)カプセルの調製  
電子供与性無色染料(1) 8.9gを酢酸エチル16.9gに溶解し、タケネートD-110N(武田薬品工業

21

株式会社製) 20 g とミリオネートMR200 (日本ポリウレタン工業株式会社製) 2 g を添加した。この溶液を、8%のフタル化ゼラチン42 g と10%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム溶液1.4 gの混合液に添加し、20℃で乳化分散し乳化液を得た。得られた乳化液に水14 g と2.9%のテトラエチレンペンタミン水溶液72 gを加え、攪拌しながら60℃に加温し、2時間後に電子供与性無色染料(1)を芯に含有した、平均粒径0.5 μmのカプセル液を得た。

【0049】1-b. 電子供与性無色染料(2)カプセルの調製 10

1-a. の電子供与性無色染料(1)を電子供与性無色染料(2)に変更した以外は1-a. と同じ方法により平均粒径0.5 μmの電子供与性無色染料(2)を内包したカプセルを得た。

【0050】1-c. 電子供与性無色染料(3)カプセルの調製

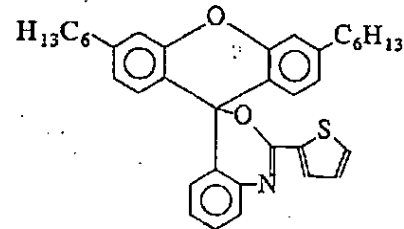
1-a. の電子供与性無色染料(1)を電子供与性無色染料(3)に変更した以外は1-a. と同じ方法により平均粒径0.5 μmの電子供与性無色染料(3)を内包したカプセルを得た。以下に、電子供与性無色染料(1)、(2)及び(3)の化学構造式を示す。

【0051】

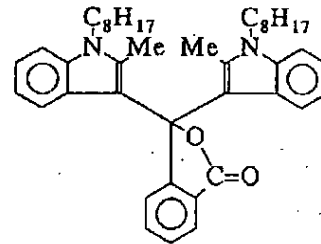
【化1】

22

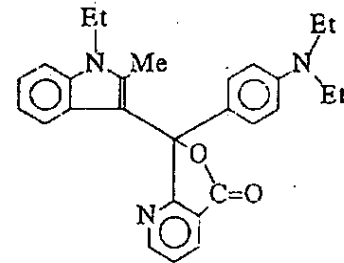
電子供与性無色染料(1)



電子供与性無色染料(2)



電子供与性無色染料(3)



30

#### 【0052】2. [光硬化性組成物の乳化液の調製]

##### 2-a. 光硬化性組成物(1)の乳化液の調製

光重合開始剤(1) 0.13 g と分光増感色素(1) 0.1 g と重合を促進するための助剤(1) 0.2 g の酢酸イソプロピル(水への溶解度約4.3%) 3 g の混合溶液に重合性の電子受容性化合物(1) 5 g を添加した。この溶液を、1.3%ゼラチン水溶液1.3 g と2%界面活性剤(1)水溶液0.8 g と2%界面活性剤(2)水溶液0.8 g との混合溶液中に添加しホモジナイザー(日本精機株式会社製)にて10000回転で5分間乳化し、光硬化性組成物(1)の乳化液を得た。

##### 【0053】2-b. 光硬化性組成物(2)の乳化液の調製

2-a. の光重合開始剤(1) 0.13 g と分光増感色素(1) 0.1 g を光重合開始剤(2) 0.2 g に変更した以外は2-a. と同じ方法により光硬化性組成物(2)の乳化液を得た。

##### 【0054】2-c. 光硬化性組成物(3)の乳化液の

50 調製

23

2-a. の光重合開始剤 (1) 0. 13 g と分光増感色素 (1) 0. 1 g を光重合開始剤 (3) 0. 2 g に変更した以外は 2-a. と同じ方法により光硬化性組成物 (3) の乳化液を得た。

【0055】 2-d. 光硬化性組成物 (4) の乳化液の調製

光重合開始剤 (1) 0. 2 g と分光増感色素 (1) 0. 2 g と重合を促進するための助剤として N-フェニルグリシンエチルエステル 0. 2 g の酢酸エチル 4 g 溶液に電子受容性化合物であるレゾルシン酸 (1-メチル-2-フェノキシ) エチル 10 g とトリメチロールプロパントリアクリレートモノマー 8 g を添加した。この溶液を、15%ゼラチン水溶液 19. 2 g と水 4. 8 g と 2%界面活性剤 (1) 水溶液 0. 8 g と 2%界面活性剤 (2) 水溶液 0. 8 g との混合溶液中に添加しホモジナイザー (日本精機株式会社製) にて 10000 回転で 5 分間乳化し、光硬化性組成物 (4) の乳化液を得た。

【0056】 2-e. 光硬化性組成物 (1) -e の乳化液の調製

2-a. の酢酸イソプロピルをメチレンクロライド (水への溶解度約 2. 0%) に代えた以外は 2-a. と同様の方法で光硬化性組成物 (1) -e の乳化液を得た。

【0057】 2-f. 光硬化性組成物 (1) -f の乳化液の調製

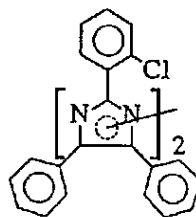
2-a. の酢酸イソプロピルを酢酸メチル (水への溶解度約 33 体積%) に代えた以外は 2-a. と同様の方法で光硬化性組成物 (1) -f の乳化液を得た。以下に、光重合開始剤 (1)、(2)、(3) 及び分光増感色素 (1) の化学構造式を示す。

【0058】

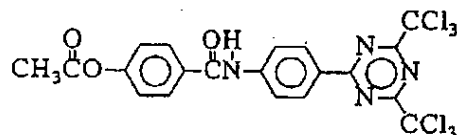
【化2】

24

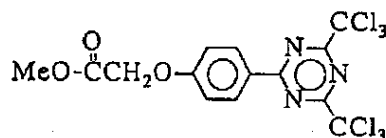
光重合開始剤 (1)



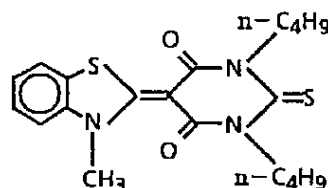
光重合開始剤 (2)



光重合開始剤 (3)



分光増感色素 (1)



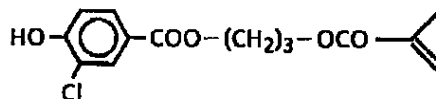
30

【0059】 以下に、重合性の電子受容性化合物 (1) の化学構造式を示す。

【0060】

【化3】

重合性の電子受容性化合物 (1)



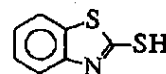
40

【0061】 以下に、重合を促進するため助剤 (1) の化学構造式を示す。

【0062】

【化4】

助剤 (1)



50 【0063】 3. [光硬化性組成物の固体分散物及び

## イクロカプセル液の調製]

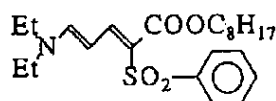
## 3-a. 光硬化性組成物(1)の固体分散物の調製

光重合開始剤(1) 0.13g、分光増感色素(1) 0.1g、重合を促進するための助剤(1) 0.2g及び重合性の電子受容性化合物(1) 5gを13%ゼラチン水溶液13gと2%界面活性剤(1)水溶液0.8gと2%界面活性剤(2)水溶液0.8gとの混合溶液中に添加し、直径2mmのガラスビーズと共に、ペイントシーカー(株)東洋精機製作所製にて2時間振とうし、光硬化性組成物(1)の固体分散物を得た。

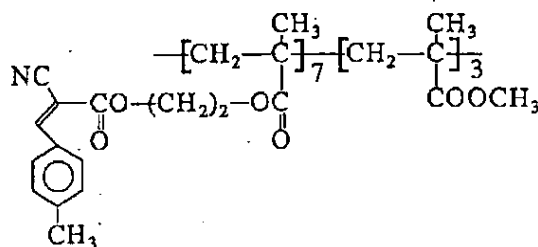
## 【0064】3-b. 光硬化性組成物(1)のマイクロカプセルの調製

光重合開始剤(1) 0.13g、分光増感色素(1) 0.1g、重合を促進するための助剤(1) 0.2gの酢酸エチル8gとの混合溶液に重合性の電子受容性化合物(1) 5g、タケネートD110Nを10g、ミリオネートMR200を1g添加した。この溶液を8%のフタル化ゼラチン21gと10%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム溶液0.7gの混合液に添加し、20℃で乳化分散し、乳化液を得た。得られた乳化液に水7gと2.9%のテトラエチレンペンタミン水溶液36gを加え、攪拌しながら60℃に加温し、2時間後に光硬\*

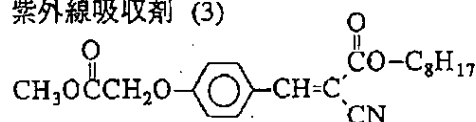
## 紫外線吸収剤(1)



## 紫外線吸収剤(2)



## 紫外線吸収剤(3)



## 【0068】5. [感光・感熱層用塗布液の調製]

## 5-a. 感光・感熱層(1)用塗布液の調製

電子供与性無色染料(1)カプセル4gと光硬化性組成物(1)の乳化液12gと15%ゼラチン水溶液12gとを混合し感光・感熱層(1)用塗布液を調製した。

## 【0069】5-b. 感光・感熱層(2)用塗布液の調製

電子供与性無色染料(2)カプセル4gと光硬化性組成

物(2)の乳化液12gと15%ゼラチン水溶液12gとを混合し感光・感熱層(2)用塗布液を調製した。

## 【0070】5-c. 感光・感熱層(3)用塗布液の調製

電子供与性無色染料(3)カプセル4gと光硬化性組成物(3)の乳化液12gと15%ゼラチン水溶液12gとを混合し感光・感熱層(3)用塗布液を調製した。

## 【0071】5-d. 感光・感熱層(4)用塗布液の調

製

電子供与性無色染料(1)カプセル1gと光硬化性組成物(4)の乳化液10gとを混合し感光・感熱層(4)用塗布液を調製した。

【0072】5-e. 感光・感熱層(5)用塗布液の調製

電子供与性無色染料(1)カプセル4gと光硬化性組成物(1)-eの乳化液12gと15%ゼラチン水溶液12gとを混合し感光・感熱層(5)用塗布液を調製した。

【0073】5-f. 感光・感熱層(6)用塗布液の調製

電子供与性無色染料(1)カプセル4gと光硬化性組成物(1)-fの乳化液12gと15%ゼラチン水溶液12gとを混合し感光・感熱層(6)用塗布液を調製した。

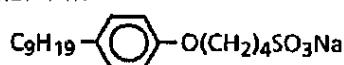
【0074】5-g. 感光・感熱層(7)用塗布液の調製

電子供与性無色染料(1)カプセル4gと光硬化性組成物(1)の固体分散物12gと15%ゼラチン水溶液12gとを混合し感光・感熱層(7)用塗布液を調製した。

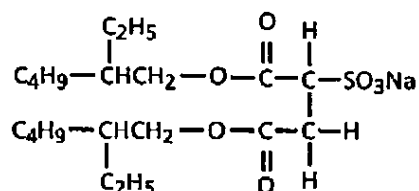
【0075】5-h. 感光・感熱層(8)用塗布液の調製

電子供与性無色染料(1)カプセル4gと光硬化性組成\*

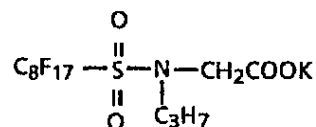
界面活性剤(1)



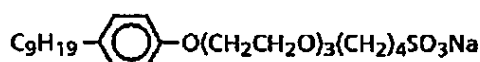
界面活性剤(2)



界面活性剤(3)



界面活性剤(4)



【0080】8. [支持体]

8-a. 支持体A

厚さ75μmの等明ポリエステルベース

【0081】8-b. 支持体B

\*物(1)カプセル15gと15%ゼラチン水溶液12gとを混合し感光・感熱層(8)用塗布液を調製した。

【0076】6. [中間層用塗布液の調製]

6-a. 中間層(1)用塗布液の調製

蒸留水9gと紫外線吸収剤の乳化液(1)14gと2%硬膜剤(1)水溶液1.7gを混合し中間層(1)用塗布液を調製した。

【0077】6-b. 中間層(2)用塗布液の調製

蒸留水9gと紫外線吸収剤の乳化液(2)14gと2%硬膜剤(1)水溶液1.7gを混合し中間層(2)用塗布液を調製した。

【0078】7. [保護層用塗布液の調製] 7-a. 保護層(1)用塗布液の調製

10%ゼラチン水溶液4.5gと蒸留水4.5gと2%界面活性剤(3)水溶液0.5gと2%界面活性剤(4)水溶液0.3gと2%硬膜剤(1)水溶液0.5gとサイロイド72(FUJII-DEVISON CHEMICAL LTD. 製)を塗布量が50mg/m<sup>2</sup>となるだけの量とスノーテックスN1gとを混合し保護層(1)用塗布液を調製した。以下に、界面活性剤(1)、(2)、(3)及び(4)の化学構造式を示す。

【0079】

[化6]

LBSP20部、LBKP80部から成る木材パルプをディスクリフアイナーにより、カナディアンフリーネス300cm<sup>3</sup>まで叩解し、ステアリン酸ナトリウム1.50部、アニオンポリアクリルアミド0.5部、硫酸アル

ミニウム1.5部、ポリアミドポリアミンエピクロヒドリン0.5部を、いずれも木材パルプに対する絶乾重量比で添加し、長網抄紙機により坪量80g/m<sup>2</sup>の紙を抄造した。密度はマシンキヤレンダーにより、1.0g/cm<sup>3</sup>とした。この原子をコロナ放電した後、低密度ポリエチレン(MI=7g/10分、密度0.923g/cm<sup>3</sup>)に酸化チタン10重量%を含有させ、押しだしコーティングにより厚さが20μmと成るようにポリエチレン樹脂層を形成した。次いで基体の他の面(裏面)をコロナ放電処理した後、その上に、高密度ポリエチレン(MI=8g/10分、密度0.950g/cm<sup>3</sup>)を押しだしコーティングして、厚さ20μmのポリエチレン樹脂層を形成し、両面ポリエチレンラミネート紙を作成した。

【0082】実施例1~4、比較例1、2

支持体A上に感光・感熱層用塗布液(1)をコーティングバーを用いて塗布層の乾燥重量が8g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、30℃で10分間乾燥した。この上に保護層(1)用塗布液をコーティングバーを用いて塗布層の乾燥重量が2g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、30℃で10分間乾燥して実施例1のサンプルを得た。

【0083】実施例1のサンプルにおいて、感光・感熱層用塗布液(1)を、同(5)に代えた以外は実施例1と同様にして実施例(2)のサンプルを得た。

【0084】実施例1のサンプルにおいて、感光・感熱層用塗布液(1)を、同(6)に代えた以外は実施例1\*

表1:評価結果

	感度 (段数)	発色 濃度	地肌 カブリ	ヘイズ (%)
実施例1	4	2.15	0.11	9.8
実施例2	4	2.09	0.11	8.6
実施例3	4	2.14	0.18	9.2
実施例4	12(ネガ)	2.04	0.10	8.2
比較例1	画像出ず*	1.22	(0.22)*	65.8
比較例2	画像出ず	0.23	(0.11)*	72.1

\*は、熱現像前の地肌。

【0090】実施例5 多色のポジ型感光・感熱性記録材料

上記Bの支持体上に、感光・感熱層用塗布液(1)をコーティングバーを用いて塗布層の乾燥重量が8g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、30℃で10分間乾燥した。この層の上に中間層(1)を乾燥重量が2g/m<sup>2</sup>になるように塗布乾燥し、次に、感光・感熱層用塗布液(2)を

\*と同様にして実施例(3)のサンプルを得た。

【0085】実施例1のサンプルにおいて、感光・感熱層用塗布液(1)を、同(4)に代えた以外は実施例1と同様にして実施例(4)のサンプルを得た。

【0086】実施例1のサンプルにおいて、感光・感熱層用塗布液(1)を、同(7)に代えた以外は実施例1と同様にして比較例(1)のサンプルを得た。

【0087】実施例1のサンプルにおいて、感光・感熱層用塗布液(1)を、同(8)に代えた以外は実施例1と同様にして比較例(2)のサンプルを得た。

【0088】得られた感光・感熱性記録材料のそれぞれに、ステップウエッジ(FUJICONTROL WEDGE, 富士写真フイルム株式会社製)を通して、2000W高周波点灯型超高圧水銀灯(大日本スクリーン社製プリンター P627GA)からの紫外光で露光した。このようにして、潜像の形成された記録ざいりょうを120℃の熱痛手5秒間加熱したところ、各材料中にステップウエッジ像が得られた。感度は、一定露光量のウエッジ像中で地肌の現れる段数(クリア段数)で評価した。発色濃度及び地肌カブリは、マクベス反射濃度計によつて白色基準板の上で測定した。記録材料の等明度は、ヘイズメーター(DIGITAL HAZE COMPUTER HGM-2DP スガ試験機(株)製)で評価した。結果を表1に示す。

【0089】

【表1】

乾燥重量が8g/m<sup>2</sup>になるように塗布乾燥し、次に、中間層(2)を乾燥重量が2g/m<sup>2</sup>になるように塗布乾燥し、感光・感熱層用塗布液(3)を乾燥重量が8g/m<sup>2</sup>になるように塗布乾燥し、更にその上に保護層(1)用塗布液をコーティングバーを用いて塗布層の乾燥重量が2g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、30℃で10分間乾燥して実施例5のサンプルを得た。



31

【0091】得られた感光・感熱性記録材料にイエロー用の画像を現像したリスフィルムと410nm以下の光を遮断する光学フィルター（SC-41フィルター：富士写真フィルム株式会社製）を通して2000W高周波点灯型超高圧水銀灯（第日本スクリーン社製プリンターP627GA）からの紫外光で露光した。次にマゼンタ用の画像を現像したリスフィルムと365nm～400nmの光だけを透過する干渉フィルターを通し水銀灯の光で露光し、更に、シアン用の画像を現像したリスフ

32

ィルムと340nm～365nmの光だけを透過する干渉フィルターを通し水銀灯の光で露光して潜像を得た。その後、120℃の熱板で5秒加熱したところ、非常に鮮明で色の濁りもないフルカラーの画像が得られた。

【0092】

【発明の効果】本発明の感光・感熱性記録材料は、地肌カブリがなく、記録材料の透明性にも優れているので、非常に鮮明な画像を得ることができる。